

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349508
(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.CI.

H01M 8/02
H01M 4/86
H01M 8/12

(21)Application number : 06-092637

(71)Applicant : DE NORA PERMELEC SPA

(22)Date of filing : 28.04.1994

(72)Inventor : FAITA GIUSEPPE
MANTEGAZZA CLAUDIO

(30)Priority

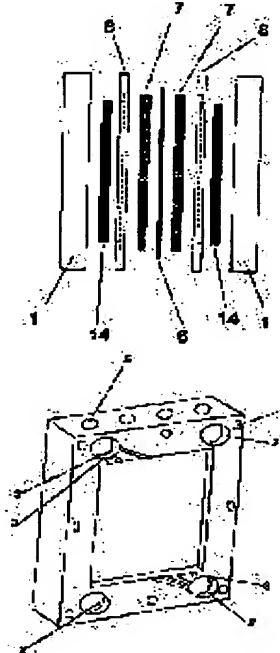
Priority number : 93MI 857 Priority date : 30.04.1993 Priority country : IT

(54) IMPROVED ELECTROCHEMICAL BATTERY IN WHICH ION EXCHANGE MEMBRANE AND BIPOLAR METALLIC PLATE ARE ARRANGED

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve an electric current transmitting function, heat radiation to the outside and removal of heat of an electrode and a film by using a current-collecting electrode having a residual deformation property and resilience under compression together with a bipolar plate.

CONSTITUTION: A bipolar plate 1 is formed of a metallic plate, which may have a flat surface in a region contacting with a current-collecting electrode 14. Holes 2 are arranged in a peripheral frame region of this bipolar plate 1, and a dispersing channel 3 for an inlet and an outlet of a gas, a hole 4 for a passage of a pull rod and an internal conduit 5 for a passage of a cooling means are optionally provided. The current-collecting electrode 14 also has a residual deformation property and resilience under compression and is formed of a porous material in which plural electric contact points are arranged between the bipolar plate 1 and a tail end plate 1 and an electrode 7. The necessity of a conductive protective film is eliminated, when this current collecting electrode 14 and the bipolar plate 1 are used together, and heat generated at battery actuating time can be removed. Therefore, an electric current transmitting function, heat radiation to the outside and removal of heat of the electrode, and the film can be improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2953555

[Date of registration] 16.07.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2953555号

(45)発行日 平成11年(1999)9月27日

(24)登録日 平成11年(1999)7月16日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 8/02

識別記号

4/86
8/12

F I
H 0 1 M 8/02
4/86
8/12

Y
B
M

請求項の数39(全14頁)

(21)出願番号 特願平6-92637
(22)出願日 平成6年(1994)4月28日
(65)公開番号 特開平6-349508
(43)公開日 平成6年(1994)12月22日
審査請求日 平成8年(1996)4月1日
(31)優先権主張番号 M I 9 3 A 0 0 0 8 5 7
(32)優先日 1993年4月30日
(33)優先権主張国 イタリア(ITALY)

(73)特許権者 591286225
デ・ノラ・ソチエタ・ペル・アツィオーニ
De Nora S.p.A.
イタリア共和国 20134 ミラノ, ピア・ビストルフィ 35
(72)発明者 ジュセッペ・ファイタ
イタリア共和国ノヴァラ, ピア・リソルジメント 119
(72)発明者 クラウディオ・モンテガッツァ
イタリア共和国ヴァレーゼ, サロンノ, ヴィア・ミオラ 64
(74)代理人 弁理士 松本 一夫 (外5名)
審査官 榊原 貴子
(56)参考文献 米国特許4339314 (U.S., A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】イオン交換膜と二極金属板が設けられた改良電気化学電池

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 気体反応物を供給し、生成物と残留反応物を除去するための穴(2)を設けた金属又は金属合金製の一対の二極板または末端板(1、18)、気体流に透過性である一対の電流集電極(14)、一対の電気触媒多孔性電極(7)、イオン交換膜(6)及び一対のガスケットフレーム(8)からなる電気化学電池の電池エレメントであって、
該二極板又は末端板(1、18)の該金属又は金属合金が不動態性の保護フィルムを形成することができ、
該集電極(14)の少なくとも一つが圧縮下で残留変形性とレジリエンスを有し、且つ該二極板または末端板(1、18)と該電極との間に複数の電気接点を設けている多孔性材料であり、そして該電気接点が金属ワイヤの網状構造の少なくとも一部の末端部分(15)を

10

2

含むことを特徴とする電池のエレメント。

【請求項2】 残留可変性とレジリエンス(resiliency)を備えた集電極(14)が金属ワイヤの三次元網状構造であり、該網状構造の表面が該ワイヤの少なくとも一部の末端部分(15)を含む請求項1記載のエレメント。

【請求項3】 三次元網状構造が少なくとも50%に等しい多孔性と0.01~1mmの金属ワイヤの直径を有する請求項2記載のエレメント。

【請求項4】 残留変形性とレジリエンスを備えた集電極(14)が少なくとも2枚の重なり合うメッシュにある請求項1記載のエレメント。

【請求項5】 メッシュが、電極(7)と接触するメッシュのためのより微細なメッシュと二極板又は末端板(1、18)と接触するメッシュのためのより粗いメッシュ

シューの異なるメッシュサイズを有する請求項4記載のエレメント。

【請求項6】 メッシュが金網又は伸延金属シートからなる群において選択される請求項4記載のエレメント。

【請求項7】 金属ワイヤが多角形の断面を有する請求項6記載のエレメント。

【請求項8】 残留変形性とレジリエンスを備えた集電極(14)が織り込まれた金属らせん形コイルから作られたマットレス又は多層布にある請求項1記載のエレメント。

【請求項9】 両集電極(14)が残留変形性とレジリエンスを備えている請求項1記載のエレメント。

【請求項10】 他の集電極(14)が剛性多孔シートである請求項1記載のエレメント。

【請求項11】 剛性多孔シートが焼結金属層である請求項10記載のエレメント。

【請求項12】 集電極(14)が0.1~3mmの大きさの気孔を有する請求項2、4又は8記載のエレメント。

【請求項13】 集電極(14)が0.5~5mmの厚みを有する請求項2又は8記載のエレメント。

【請求項14】 集電極(14)がさらに電極(7)に面する微細金属メッシュからなる請求項2又は8記載のエレメント。

【請求項15】 集電極(14)がステンレス鋼、高合金鋼、ニッケルクロム合金からなる群から選択される耐食性材料から作られている請求項1記載のエレメント。

【請求項16】 集電極(14)及び二極板又は末端板(1、18)が疎水性である請求項1記載のエレメント。

【請求項17】 二極板又は末端板(1、18)が平面状の表面を有している請求項1記載のエレメント。

【請求項18】 二極板又は末端板(1、18)が市販のシートの成形又は切断により表面をさらに最終仕上げずに得られる請求項17記載のエレメント。

【請求項19】 二極板又は末端板(1、18)が溝を付した表面を有している請求項1記載のエレメント。

【請求項20】 二極板又は末端板(1、18)が反応物及び生成物の分散及び除去のためにチャンネル(3)を更に設けている請求項1記載のエレメント。

【請求項21】 二極板又は末端板(1、18)が気体又は液体手段による冷却のために内部導管(5)を更に設けている請求項1記載のエレメント。

【請求項22】 二極板又は末端板(1、18)の外部寸法が気体又は液体手段による冷却が可能な様に増やされている請求項1記載のエレメント。

【請求項23】 二極板又は末端板(1、18)がアルミニウム、チタン、ジルコニア、ニオブ、タンタル及びその合金からなる群から選択された保護性の絶縁性酸

化物により不動態化された金属又は合金から作られている請求項1記載のエレメント。

【請求項24】 二極板又は末端板(1、18)と集電極(14)との間の接触抵抗が0.1~80Kg/cm²の圧力を板(1、18)上に与えたとき100~5ミリオーム/cm²である請求項23記載のエレメント。

【請求項25】 二極板又は末端板(1、18)がステンレス鋼、高合金鋼、ニッケルクロム合金からなる群から選択される耐食性材料から作られている請求項1記載のエレメント。

【請求項26】 二極板又は末端板(1、18)がクロム、白金族金属又はその酸化物、導電性ポリマーの群から選択されている導電性材料の被覆を設けている請求項23記載のエレメント。

【請求項27】 導電性ポリマーが導電性粒子及び本質的に導電性であるポリマーを含む高分子マトリックスの群から選択される請求項26記載のエレメント。

【請求項28】 ガスケットーフレーム(8)が、流延可能なエラストマー材料から作られており、且つ反応物及び生成物の分散及び除去のための穴(9)、電極(7)収納のための段差(13)、並びに反応物と生成物の封止及び分離のためのリブ(12)からなる請求項1記載のエレメント。

【請求項29】 電極(7)が触媒を含む表面と疎水性材料を含む表面を設けている多孔性導電層から作られている請求項1記載のエレメント。

【請求項30】 層が軟性炭素布である請求項29記載のエレメント。

【請求項31】 層が炭素紙である請求項29記載のエレメント。

【請求項32】 層がステンレス鋼、高合金鋼、ニッケルクロム合金からなる群から選択される耐食性金属の軟性布である請求項29記載のエレメント。

【請求項33】 電極(7)が触媒を含む表面上に塗布されたイオン交換特性を有するポリマーの被覆を更に設けている請求項29記載のエレメント。

【請求項34】 電極(7)が電気化学電池の組み立て前に膜に結合されていない請求項1記載のエレメント。

【請求項35】 電極(7)が電気化学電池の組み立て前に膜に結合されて单一構造を形成する請求項1記載のエレメント。

【請求項36】 二極板又は末端板(1、18)が短絡に適する外部接続部又は凹所(16)を設けている請求項1記載のエレメント。

【請求項37】 電気化学電池が水素及び酸素を含有する気体反応物が供給された燃料電池である請求項1記載のエレメント。

【請求項38】 電気化学電池が水素又は酸素の濃縮のための電池である請求項1記載のエレメント。

【請求項39】 電気化学電池が電極(7)で滅活され

た塩溶液の電解用電池である請求項1記載のエレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、イオン交換膜と二極金属板が設けられた改良型電気化学電池に関する。

【0002】

【従来の技術】アノード（負極性）区画室とカソード（陽極性）区画室にそれぞれ水素と酸素を含有する反応物が供給された燃料電池は、内燃機関の代表的な燃料熱値に比較して2倍または3倍さえもある燃料の熱値に帰される熱変換効率を有する電流を作ることを特徴とする装置である。さらに幾つかの燃料電池は比較的低い温度、具体的には50～200°Cの範囲においても操作可能であるために、これら燃料電池は電気エネルギーの敷地内での（例えば機械作業所に必要とされる）小発電および輸送手段用の内蔵された電力発電の両方に特有な断続的操作のために著しく有用である。これらの適用は、冷却回路のファンやポンプなどの補助装置の操作に関連付けられる小さな騒音を除けばまったく騒音がないという燃料電池の特徴によっても有利なものとなっている。多様な低温燃料電池の中で、特に上記目的のために魅力があるのはイオン交換膜、特に過フッ素化スルホン膜の利用に基づくタイプである。イオン交換膜の使用は通常の液体の電解質と置き換えられ、液体電解液を必要とする循環補給システムが存在せず、また電解液自体により引き起こされる腐食の問題がないために非常に簡単な燃料電池の構造が可能となる。この電解液が存在しないということから、さらに軽くより経済的でありうるさらに広い範囲の材料の選択がもたらされる。実際は固体電解質とみなされるべきイオン交換膜の使用により、水素および酸素が供給された多孔性電極との界面の性質に問題が生じる。液体電解質の場合では、毛管作用力のために、電解質は多孔性電極の細孔に入り込みメニスカスを形成し、ここで液体、気体および電極触媒間の三重接触が起こり、これは水素と酸素のそれぞれの高速の消費を起こすために必要なものである。

【0003】イオン交換膜の場合では、2つの成分が固体物質であるために、三重接触の領域は実際の物理的接觸に限定されるものとなることによって、膜自身と多孔性電極との接觸は必然的に影響を受けることとなる。したがって、そのように決定的な方法で液体電解質により寄与する毛細管現象は起りえない。その結果、水素と酸素の消費速度はかなり遅い。この問題は、米国特許3,134,697に記載のように、電気触媒粒子の多孔性電極を膜上に熱プレスすることにより解消される。さらに別の改良は、米国特許4,876,115に特許請求されているように、導電性粒子、高分子バインダー、そして特にプロトンの移動を利すことのできる材料を添加することにより得られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの改良と実施にもかかわらず、イオン交換膜燃料電池は工業的成功を得てはいない。この困難性の一つの理由は、当業者に知られている膜燃料電池の設計は現在までのところ組立に用いられる材料の種類に関連した安全性と製造コストの問題に対して、また大量生産の必要性と組み立て単純化に対しても満足できる答を出していない。この状況は、膜燃料電池の設計は事実上複雑である技術的問題を解決しなければならない、すなわち電流と反応物の両方の均一な分布、膜との完全な接触および該システムの非効率性（過電圧、抵抗低下）により作られる熱の効果的な除去を同時にアノードに提供しなければならないことに基づくものである。通常、先行技術の燃料電池の設計は、多様な成分を熱プレスすることにより前記のように得られる膜を有する単一構造を電極が構成する必要のあることに基づくものである。この単一構造は膜と電極との最善の連続的接觸を本質的に確保するものである。これらのベース上で、二極板の設計は、気体および電流の分散と熱除去の他の仕事を行なうように仕上げられている。最善の好適な幾何学的配列は、米国特許4,175,165に記載のように、溝を設けた二極板、特に他の側面の溝に対して90°向けた一側面の溝を設けた二極板に帰着した。特に、水が形成され液体凝集液の存在がより起こりやすいカソード（陽極）区画室は、最高の排水が行なわれ得るように垂直方向に保たれている溝により特徴付けられる。多数の電池エレメントにより作られた燃料電池中で、各電池エレメントは2つの隣接する二極板の二つの面の間に堅くプレスされた単一の電極／膜構造からなる。特に、溝が90°交差しているので、顕著な接觸圧力を有する領域は溝が重なり合っており、特に溝の山の幅に等しい側面と溝の「谷」の幅に等しいピッチを有する目からなるマトリックスにより形成されている領域である。その結果、より大きい接觸圧力の領域に確実に局在化されている電流の分散と熱の除去は、非常に浅い溝を用いて、電極の横断する電気伝導度と熱伝導度ができるだけ増加させることのみにより十分に均一なものとすることができます。したがって、それらの溝を得て実質的に堅い系（ここで少なくとも部分的にレジリエンスを付与されたエレメントのみが電極／膜構造である）により要求される必要な平面性を確保する正確な方法で表面を機械的に加工する必要性を考慮すると二極板の生産コストはかなり高い。要求される機械加工のタイプは大量生産にはほとんど適合せず、それにより二極板の寸法は例えば電気輸送に必要とされる小規模な電力システムの生産のみを可能とする値に強く限定されるが、これは機械作業場の局所的な電気発電機に必要とされるような電力の敷地内の一定場所での発電を見越す他の重要な応用には確かに小さすぎるものである。機械加工によるコスト制限の必要性により、成形されるか押出されることの

できる材料に対する選択が強制され、特に前記の米国特許4,175,165に明確に記載されているグラファイトと高分子バインダーの混合物の選択が強制される。

【0005】二極板は十分な電気伝導性と熱的伝導性を示す必要があるために、グラファイトに対して混合される高分子バインダーの含量は最小に保たれなければならないが、しかしそれは必要な成形適性を確保できなければならぬ。結果として、二極板の韌性は十分には高くなく、金属材料に典型的な韌性には確かに匹敵するものではない。さらに、気体に対する透過性はたとえ最小となっても排除することはできない。したがって、グラファイト二極板を備えた燃料電池の固有の安全性に関する明らかな難点は、機械的衝撃に対する耐性と水素のあり得る放出に関連して、特に加圧下に操作する場合に生じる。一方、通常考慮される金属、すなわちチタン、ニオブ、タンタル（絶縁性の保護酸化物を経時に作ることのできるバルブ金属として知られる）、ステンレス鋼および超合金、例えば多様な種類のHastelloy（登録商標）グレードは高コスト、高い比密度および限定された熱的および電気的伝導性により特徴付けられる。さら20に、少なくともバルブ金属は低い電気抵抗性を保つことのできる導電被膜を設ける必要があり、この必要性により既にある高コストがさらに高まる。気体の分散は、容易に認めることが出来る横断方向の混合をなくして、溝に沿って縦方向にのみ起こるので、溝を見越す設計は特異な操作をもたらすことがさらにありうる。

【0006】電極に関して、高い電気的および熱的伝導度の必要性から、電極の選択は2～3の種類に減じられ、単一の電極／膜構造の使用はさらに熱プレスの生産ステップをともなう。このステップは、板の調節温度とかなり厳密な平面性の必要性により、マンパワーおよび必要な装置（例えば高圧力）の観点から2倍に費用かかる。

【0007】米国特許4,224,121に記載の構造的改良は、溝を付けた二極板と電極／膜単一構造との間に一枚以上の金属メッシュを加えることからなる。電極表面と接触している少なくともメッシュが細目のメッシュサイズを有している場合、これがマイクロスケールレベルで分散して完全な均等性の最終目的を達成しない場合でさえも、この配置は電流の分散を向上させることができる。実際、これらの恩恵を受けた領域は、溝の交差に対応するさらに高い接触圧力に供される領域である。多くのメッシュからなるパッケージを加えることにより、さらに該システムはある程度のレジリエンスが付与されるために、二極板の平面性は厳密性の必要性がより低い。

【0008】溝のために必要とされる機械加工の複雑性を避けることを可能とする二極板の設計は、DE 4120359に記載のように、任意に孔が開けられており、電極の表面と平面状の二極板の表面との間の電気的接触に用いられる波形シートの利用を予知している。この波形シート

は、二極板または電極表面またはその両方に溶接されてもよい。より単純でより費用のかからない実施態様において、この波形シートは二極板と単一の電極／膜構造との間に単純にプレスされる。この最後の場合、単一の各電極／膜構造の両面上の2枚のシートは必ず各波形を交差するように置く必要があり、実質的な接触圧力を有する領域は波形が重なり合っている所である。上記の波形シートを組み込んでいる装置は電流と気体の分散に関する溝に関して記載した同じ欠点により、さらに、ある程度のレジリエンスを確保するために必要なシートの減少厚を考慮した熱除去に関する著しい欠点により実質的な影響を受ける。波形シートの使用により、電極および膜は熱プレスにより上記のようになることのできる単一構造を形成することが必要となることも明らかである。

【0009】先行技術に記載のさらに別の構造的な解決法は、焼結金属の多孔性シートを電流と気体の分散体として同時に用いる目的でその使用を見越すものである。この場合、DE 4027655.C.1に記載されているように、2枚の焼結金属の間にプレスされ次に2枚の平面二極板の間にプレスされた単一の電極／膜構造により形成された電池エレメントができる。

【0010】その代りとなる実施態様において、単一構造は膜と一つの電極のみにより形成される： 第二の電極は電気触媒膜として焼結金属シートの表面上に適用される。したがって、電池エレメントは、電極／膜単一構造により形成され、ここで焼結金属の第一シートは該電極と接触しており、電気触媒被膜を片面に塗布した焼結金属の第二シートは電極のない膜表面に接触しており、全パッケージは2枚の二極間に挿入されている。

【0011】焼結金属シートは実質的に堅いので、二極板の平面性の避けることのできない損失は、機械抵抗の観点から弱いエレメントである膜の変形によりのみ相殺することができる。したがって、膜は強く応力を加えられることとなり、欠陥、特に焼結金属シートの突起の先端および膜自体の内部多孔性などの幾何学的局所不規則性の存在をもたらすかもしれない。このマイナスの挙動は、二極板の表面を特に正確に機械的に平面に伸ばすことのみにより避けることができる。さらに、焼結金属シートの気孔率は通常は低いので、該シートを透過する気体流は高い圧力低下をともなう。その結果として、焼結金属シートは電流分散体として、しかし気体分散体としてではなく米国特許4,224,121のメッシュと置き換えることができる。したがって、機械的加工とそれに関係するコストに関連がある上記のすべての問題のために、今だに溝を設けた二極板を用いることが必要である。

【0012】上記の問題は、燃料電池に用いられる電極に類似して、水素または酸素を供給した電極を備えた他のタイプの電気化学電池にも影響を与えている。その代表的な例として、水素または酸素の濃縮のためか気体減極電極による塩溶液の電気分解のための電気化学電池が

ある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の主目的は、先行技術の問題と欠点を克服できる燃料電池などの改良された電気化学電池を提供することである。特に、電池エレメントによる電流伝達の機能、外部環境への熱放出、電極と膜への電流分散、電極と膜からの熱の除去および反応物と生成物の分散は、異なる成分、特に最初の二つの課題は二極板、その他の課題は多孔性導電集電極により達成される。機能のこの分割を鑑みて、二極板は溝を持たない平面状の表面を有してもよい。したがって、本発明の電気化学電池は、市販のシートの切断または適当な鋳型中への流延などの安い大量生産技術により得られるアルミニウム、チタンまたはその合金に好適に作られた二極層からなる。特に、二極板は、表面を機械的に伸ばして平面化することも導電保護フィルムにより被覆することも必要としない。本発明の二極板は、可変性と残留レジリエンスが付与されかつ電極か二極板に接触する領域で高圧を与えることのできる集電極と組み合わせて用いられる。本発明の集電極は高い多孔性により特徴付けられ、したがって反応物と生成物の分散体としても有利に働く。それらの高い電気的および熱的伝導度を考慮すると、該集電極は膜と電極から熱を取り除くことが可能であり、その熱を熱放出手段を備えた二極板に効果的に運ぶことが可能である。本発明のこれらの特徴と他の特徴は以下の詳細な説明と関連実施例でさらに具体的に説明するが、これらはいかなる場合もその限定としてみなさるべきではない。

【0014】本発明は電気化学電池、特に低温燃料電池、そのうち特にイオン交換膜燃料電池のために改良された電池エレメントの構造に特に適する。本発明の電池は、水素および酸素を含む気体であってもよい反応物を各エレメントのアノード区画室（負極性）とカソード区画室（陽極性）にそれぞれ導入したものであり、生成物は気体と（水などの）液体の両方である。当業者には明らかになるであろうが、本発明は燃料電池以外の分野、特に電解質なしに純水（蒸気としても）に対して直接行なわれる水電気分解、水素と酸素を減少したバーセントでさえ含む気体反応物の水素と酸素の電気化学的濃縮、酸素の還元による過酸化酸素の生産および気体減極されたアノードまたはカソードによる多様な溶液の電気分解のためにも、本発明の電池エレメントに類似した構造を有する電池エレメントからなる電池中でそれらの方法を実施する場合に本発明は有用であろう。

【0015】図1に関して、本発明の電池の電池エレメントは一対の二極板（1）、一対の集電極（14）、一対のガスケット・フレーム（8）、一対の電気触媒電極（7）およびイオン交換膜（6）からなる。

【0016】図2に関して、二極板（1）は集電極（14）に接触する領域に平坦な表面を有してもよい金属板

からできている。二極板（1）の周辺フレーム領域は穴（2）が設けられ、任意に気体の入口と出口用の分散チャネル（3）、引棒の通路（図示せず）用の穴（4）および任意に適当な冷却手段の通路用の内部導管（5）が設けられている。したがって、二極板の寸法は、関連集電極（14）を有する膜（6）と電極（7）の活性領域と穴（2、4）とチャネル（3）を含む必要性のためにある。本発明の二極板の主要な特徴は、表面をさらに機械的に伸ばして平面化することなしに、市販のシートの切断または適当な鋳型に流延することにより相応なコストで多数の加工品を作ることができる。二極板は、導電性保護フィルムの必要性なしにアルミニウム、チタンまたはその合金からできてもよい。この最後の特徴は以下の記載でさらに詳細に記載する。明らかに他の金属または合金、例えば他のバルブ金属（ニオブ、タンタル）、ステンレス鋼、また高合金鋼、ニッケル・クロム合金などは、これらの材料のさらに高い比密度のためにコスト的にあまり効果的ではなく、重量が重くなるものの用いることができる。構造材料がアルミニウムまたはその合金である場合、高い熱伝導度は二極板のみの周辺部分を冷却することにより電池の作動中に作られる熱を除去することができる。この理由から周辺部分は適度に広くされ、熱の除去は空気の強制循環または他の冷却手段（図示せず）により実施できる。この実施態様にしたがって、アルミニウムまたはその合金中に作られた二極板（1）は内部導管（5）を設ける必要がなく、さらに単純な構造とコストの実質的な減少がもたらされる。

【0017】図3において、ガスケット・フレーム（8）は反応物および生成物の入口と出口用の穴（9）からなり、ここに二極板（1）の穴（2）および任意に引棒の通路の穴（2）がはめ込まれている。穴（10）は、コーナーがまるめられていない場合は代用となりうる実施態様において必要ではない。穴（9）は適当なチャネル（11）に接続されて、このチャネルはガスケット・フレームの厚い部分中に切られており、チャネル（3）と結合して、電池内側の反応物と生成物を均一に分散させて集めるよう向かっている。強制的ではないが、好適には生成物の出口は低い箇所に置かれて操作中に形成されるかもしれない縮合水を容易に排出できるようとする。

【0018】ガスケット・フレームの2つの面は、電極（7）および膜（6）に接触する面が平面である一方、二極板に接触する面には上記のようにチャネル（11）とリブ（12）（すなわち、ガスが電池の外側に出るか電池の内部で混合することを防ぐために必要な封止を確保する目的の直線的突出部）が設けられているので同等なものではない。電極面上の封止は各ガスケット・フレーム／膜対の固有のレジリエンスにより確保される。この理由から該ガスケット・フレームはエラストマ

一の流延可能な材料からなる。必要とされるレジリエンスは、圧縮下での変形がチャンネル(3)と(11)をふさぐことを避け、かつ膜が周辺領域に過剰に応力を加えられることを避けるために多すぎない機械的負荷のもとで安全な封止を行なうのに十分でなければならない。ガスケット・フレームの厚みは機械的考慮のみならず気体通路に利用可能な内部空間を定める必要性によっても決められる。図3および4のガスケット・フレームは電極(7)の容易な収容を許し同時に集電極(14)に周辺に沿ったありうる不規則性(例えば市販シートからの所望の寸法の加工品の切断から生じる尖った先やぎざぎぜなど)から膜(6)の十分な保護を確保するために、内部縁に沿って段差(13)がさらに設けられている。

【0019】図4はガスケット・フレーム(8)/集電極(14)/電極(7)からなる集成装置を詳細に示すものである。

【0020】本発明の集電極(14)は同時に以下のものを提供するためのものである: - 電極内部の電流の過剰に長い横断経路に接続されたエネルギー分散を最小にするための電極への多数の接触点;

- 保護導電フィルムを持たないアルミニウム、チタンおよびその合金などの不動態化可能な材料から好適に作られる二極板の表面との低い値の接触抵抗;

- 電極/膜構造から、冷却物質が流れる導管(5)が任意に設けられた二極板(1)への熱の移動;

- 小さい圧力低下による反応物の縦の流れと横断的混合の高い可能性による電極(7)の全表面上の均一な分布;

- 作動中の集電極内部で縮合により形成された液体水の容易な排出;

- 電池の多様な構成品、特に表面の正確な機械仕上げに理想的には供されない二極板の避けることのできない平面性の欠陥を補うために必要な圧縮下での十分な残留レジリエンスによる変形性。

【0021】ある程度の残留レジリエンスは、一定圧力下で電極/膜構造を保って、始動、停止および電気負荷の変動中に多様な構成品の熱膨張を補うことも必要である。

【0022】上記の利点は好適には連結点で互いに固定されている金属ワイヤの三次元網状構造と類似の構造を有する集電極を用いて得られる。ワイヤの直径と連結点間の距離を適切に調節することにより、高い値により好適に特徴付けられるべき最適気孔比を容易に得ることができる。気孔の所望の大きさは必要な多数の接触点を与えるために十分に小さいものでなければならないが、しかし水縮合体の放出の問題を引き起こす毛細管現象を最小にするために十分に大きいものでなければならない。この毛細管現象は、金属ワイヤとチャンネル(3)および(11)を疎水性とする場合、例えば適當な疎水試薬を含む溶液に浸した後に乾燥することでさらに減少させること

ができる。特に好適な溶液はポリテトラフルオロエチレン粒子のエマルジョンである。上で記載したタイプの三次元網状構造は、適度な電流密度により高い伝導度を有する電解質の存在下で、剛性電流分散体と薄いシートの電極との間で電気的連続性を確保する電解電池中で使用される米国特許4,340,452に記載のマットレスである。これらの条件下で最適結果が集電極に適用された適度な圧力(平方センチメートルあたり数千グラム)を用い、そして連結点を比較的の間隔(数ミリリットル)をおいて配している三次元網状構造からなる集電極を用いて得られる。

【0023】好適にはこれらマットレスは金属ワイヤの網またはスクリーンであり、ここでワイヤは一連のコイル、ウェーブ(波状)、またはクリンプ(けん縮)または他の波状形である。より好適にはマットレスは一連のらせん形のワイヤの円筒形のらせんからなり、そのコイルは、互いにかみ合うか互いに輪にして巻かれている関係で隣接するらせんのコイルで互いに巻かれている。

【0024】この場合において、最高の実施のために、網状構造の気孔は、二極板に適用される圧力は表示すれば0.1および10kg/cm²にあるときに、感圧性の紙上に0.1~3mmの範囲の大きさのマークを残すように存在させなければならない。その代りの解決において、三次元網状構造は少なくとも一部の金属ワイヤの末端部分を含む表面によりさらに特徴付けることができる: この特徴により非常に密接した限定領域点での高い局在化圧を得ることができ、したがって低い値の接触抵抗が得ることができる。

【0025】図5において、集電極(14)は末端部分(15)が設けられた表面を有する網状構造により表されており、その効率は、機械仕上げをしないで流延することにより得られたアルミニウム合金内の2枚の平面板、100/cm²(気孔の平均寸法: 1mm)に等しい多数の気孔を有する2mm厚のニッケルに作られた2つの集電極、米国E-T-E K社からE-LATの商標名で商品化されている二つの電極(その電極間には米国のデュポン社により供給されるNafion(登録商標)117膜を有する)からなる本発明の電池の電池エレメントをシミュレートする集成装置を用いて実施した電気抵抗測定により示された。測定電気抵抗はアルミニウム板にかけられた0.1~80kg/cm²の各圧力で100~5ミリオーム/cm²の範囲にあった。集成装置を100°Cで蒸気雰囲気(これは実際の操作中におこるかも知れない)に保っても測定値は一定に保たれている。

【0026】同様な結果がチタンに作られた金属板を用いて得られた。本発明の集電極を用いない同じ集成装置を用いて同じ条件下で測定された電気抵抗は200および1000ミリオーム/cm²の値を示し、工業的な利益を有する電池には全く許容できないものである。電気抵抗は驚くほど低く100°Cで蒸気の存在下でも経時的

に安定であるということは、先行技術で知られていることとは対照的に、本発明の集電極と関連させて用いられると導電保護被膜なしにアルミニウム、チタンまたはその合金中に二極板を作ってもよいことを示すものである。アルミニウム、チタンおよびそれらの合金は絶縁性酸化物のフィルムにより経時的に被覆されることが知られているので、本発明の二極板と集電極の間の限定された領域の接触点に局在する高圧力がこのフィルムの裂開を引き起こすかその成長を妨害することを本発明を特別な推測に結びつけずに推測することができる。この接触圧力はおそらく二極板に与えられる圧力よりも約1オーダー高い大きさである。

【0027】さらに、既に記載のように、二極板はその後に機械に伸ばして平面化する必要性なしに流延または工業的シートの切断後にそのまま用いるのが有利であろう。この結果は集電極の変形性とその残留レジリエンスにより確保され、これによって、処理されていない生産品に特有な平面性からの存在しうる逸脱を補うことができる。本発明の集電極の変形性が二極板に通常適用される圧力において比較的小さいので（厚みの数パーセントのオーダーで）、電極も二極板の平面性からの逸脱を補うことには寄与している思われる。特に、許容される値内で膜上の応力を保つために、電極は著しい変形性を示さなければならない。この理由から、膜に対する機械的損傷が存在しないという観点からの最高の結果は電極が炭素布などの変形可能な層からなる場合に得られる。二極板は溝付タイプと平面タイプの両者であってもよいが、実質的により低い製造コストを鑑みて後者が好適である。図5の集電極の構造に関して、この三次元網状構造は、ある程度の導電性を得るために最初に前処理（例えば、グラファイト化されてあってもよい炭素質の材料を形成するために、当業者に公知の無電解浴または不活性雰囲気下または真空下の熱分解による真空蒸着または金属付着）したポリウレタンなどの可塑性材料中に連続気泡を有する伸延フォームを出発材料として得ることもできる。次に、このように前処理した材料を所望の金属または合金、例えばニッケル、銅またはそれらの他の金属との合金を所望の厚みが得られるまで電気めっきを行なう。材料の気孔は有利に0.1～3mmの大きさを有し、金属ワイヤの寸法は0.01～1mmの範囲にある。図5の参照番号（15）は金属ワイヤの末端部分を示し、このワイヤは上記のように、それら末端部分の断面部分により表される小領域における局在的な高い圧力との多数の接触点を確保している。集電極の厚みは図1から明らかなように、電極の厚みにより減少するガスケット・フレームの厚みにより与えられる。集電極の厚みは一般に0.5～5mm、より好適には1～2mmである。図5の網状構造は、これを金属イオンの水性希釈溶液の電解用伸延電極として用いることを特許請求するE.P.公告0266312.A1に記載され、また電解槽中の基本電池

の接続用外部電気接点としてその適用を記載する米国特許4,657,650に記載されている。

【0028】任意に、本発明による三次元網状構造（網状材料）は、網状材料と電極／膜構造間に差し挟まれた金属メッシュまたはグラファイト化された炭素メッシュと関連させて用いてもよい。集電極のこの二重層構造において、特に微細（例えば1mmよりも小さいメッシュ開口）であってもよいメッシュは電極との多数の必要な接触点を確保する一方で、例えば内部で縮合した水の最大の浸出を可能とするように特に大きな気孔を有する網状材料を自由に選択することができる。網状材料が表面に特に大きい突起（spikes）を与える場合に、メッシュの利用は膜のさらに高い保護を確保する。

【0029】さらに別の実施態様において、電極と二極板との間の多数の接触点を確保するために、本発明の集電極は、3mm以下、好適には1mm以下のメッシュ開口を有する金網から作られる一つ以上の重なり合うメッシュから単純に作られている。メッシュを作るために用いられるワイヤが四角形の断面を有している場合に特に二極板側上で有用な高い接触圧力が得られるが、さらに他の多角形の断面も用いてもよい。この場合、重なり合う点において、ワイヤの縦方向のエッジは二極板の金属表面をインプリントする特に有用なひと続きの開口を形成している。同様に有用なメッシュの他の実施態様は薄いシートに前もって切断して次に膨張させることにより得られる膨張金属によって代表されるものである。このようにメッシュは多様な形（例えば偏菱形）の開口を持って得られ、金属部分はシート自体の面に関して回転するメッシュ開口を定めている。したがって、膨張金属シートが平面表面に対してプレスされる場合、金属の回転位置のピークは接触領域となる。少なくとも一対の上記記載のメッシュは、さらに高いレジリエンスおよび変形性、気体状反応物に対する透過性および水縮合物の浸出を提供するために用いられる。この最後の例のために、メッシュは異なる開口、特に電極と接觸しているメッシュの微細メッシュサイズおよび二極板に接觸している粗いメッシュにより特徴付けることができる。

【0030】本発明のさらに別の実施態様は、本発明の上記の集電極および特に一枚の膜側面に網状材料と他面に一枚以上のメッシュ（任意に異なるメッシュサイズを有するもの）を同時に使用することを見込むものである。

【0031】さらに、網状材料から作られるか重なり合うメッシュから作られる本発明の集電極は膜の一面にのみ用いられ、一方で他面上では焼結金属層などの堅く電導性で多孔性の材料が用いられる。これは、かけられた圧力下で完全には平面ではない二極板の外形に合致するよう十分に薄いものでなければならない。気孔比と焼結金属層の細孔大きさは、反応物と生成物の流れ、水縮合物の浸出、そして電極と二極板との多数の接触点

を可能にさせるために本発明の集電極について既に記載したタイプのものでなければならない。

【0032】本発明の集電極を形成する金属は、電池の正極区画室上に空気を供給し、および／または負極性区画室上に二酸化炭素および水素の混合物を導入している場合に特に激しくありうる浸食条件に絶えうるものでなければならない。これらの条件下で水縮合物は酸性でありうる。この可能性と操作温度は室温よりも高いという事を考慮すると、最も有利にはその金属は18クロム-10ニッケルタイプのステンレス鋼、好適には高合金鋼、ニッケル・クロム合金、チタン、ニオブ、または他のバルブ金属である。本発明の集電極と二極板は、例えば白金族金属またはその酸化物から作られる電導性の保護フィルムで任意に被覆されてもよい。その代わりとして、保護フィルムはポリアセチレン、ポリビロール、ポリアニリン等または電導性粉末（例えばグラファイト粉末）を含む可塑性材料などの内在的に電導性である材料からなる電導性ポリマータイプから作られていてもよい。

【0033】図1と図6は、アルミニウムまたは他の不動態化された材料またはその合金中の各対の二極板（1）は本発明の一対の集電極（14）、一対の電極（7）および膜（6）の内側プレスされて保持されている。膜に対する電極の接着の促進と気体、膜および電極の触媒粒子との間の三重接触の大きい領域の形成の促進という目的のために、できれば電極の表面に膜を形成するポリマーを含む懸濁液または溶液を塗布した後に、当業者には公知の該電極を、二極板および集電極間への挿入前に加圧加熱下で膜に結合する。しかし、膜と電極が互いに結合して単一構造を形成する場合、本発明の二極板と集電極は先行技術の教示に関する電池性能の認められる向上をもたらさない。したがって、この場合の本発明の利点は、特に、保護膜のないアルミニウムまたは他の不動態化金属から作られた二極板のために、より高い単純性とより低い生産コストに限定される。

【0034】驚くべきことに、本発明の二極板と集電極は関連技術に教示されているものとは対照的に電極が前もって膜に結合されていないときにも最高の電池性能を得ることを可能とすることが発見され、このことは明らかに生産コストを下げるなどを可能とし、繊細な膜を損なう危険を制限するものである。上記集電極に特徴的な、多数の接触点と該接触点上に得られる高圧力は、膜に密接な機械的接触をしている電極の領域の高い比率を保持することができることは、本発明の結合有効性を特別な推測と結びつけることなしに推測される。したがって、膜表面（三重接触領域）に埋め込まれる触媒粒子の数は、膜上に置かれた電極のみを用いる本発明の場合および膜に結合された電極を用いる先行技術に記載の場合において類似している。逆に、当業者に知られているような波状シートまたは単純に溝を設けられた二極板用に

存在する集電極を用いる場合、電極は膜に結合されたときのみにその性能が受け入れることができることがわかった。上記のように、これら集電極を用いると十分に高い圧力下での接触領域は、溝や波形の交差部分のみに限定され、したがって膜と接触を保っているただ一つの領域である電極表面の限定された領域がともなう。電極表面の残りの部分において、膜との接触圧力は皆無であって、操作中は膜と電極の差膨張は表面の分離をもたらすであろう。したがって、この残りの部分は電池性能にいかなる場合にも寄与するものではない。これらの考慮は、先行技術が溝または波形を設けた集電極を有する電池の良好な性能の不可欠な因子として電極の膜に対する結合を記載する理由を説明するものである。

【0035】膜に結合されていない電極を用いて本発明により得られる最適結果はおそらく集電極の第二の特徴、すなわち圧縮下での変形性と残留レジリエンスにもよるであろう。実際、この特徴により、表面を機械に伸ばして平面化することを行なっていない平面二極板の平面性からの小さい逸脱を捕うことができる。

【0036】平面性の欠陥の補償により二極板、電極および膜の全表面上の一様に分布された接触が可能となるために、電流の一様な分布による最適実施が確保される。既に記載のように、変形可能性を最大化するために、有利には電極（7）は変形可能な構造を有してもよい。したがって、電極を先行技術に教示のように導電性電気触媒材料、高分子バインダーおよび任意に細孔形成のために適当な試薬の粉末からなる混合物の焼結により得られる多孔性シートの形で作ったとしても、好適にそれらは導電材料の多孔性の変形可能な層から作られている。該層の上に、スプレー、ブラシまたは同様な技法を用いて懸濁液を塗布する。懸濁液は液体ビヒクル、電気触媒性および導電性材料および高分子バインダーからなり、当システムの湿潤性を調節することを目的として疎水性または親水性を有するイオン性基を任意に持つ。次に、その多孔性層を乾燥し、塗布された材料を機械的に安定化するために熱処理する。適当な層は炭素布または紙からなり、任意にグラファイト化されている。この炭素布は、処理と電池への組み立てを促進するさらに高い変形性と柔軟性を鑑みて選択される。触媒として白金を含み、ポリテトラフルオロエチレンを高分子成分として含むこのタイプの製品は、多くの会社から市販されており、例えば米国のE-T-E K社からE-L-A-Tの商標名のものがある。これらの製品はそれ自体で用いてもよいし、膜を形成するイオン性ポリマーに類似のものを含有する懸濁液または塗料を塗布した後に用いてもよい。さらに別のタイプの多孔性層は金属焼結層または微細スクリーンまたは多層布からなり、例えば多様な種類のステンレス鋼、高合金鋼（high-alloyed steels）、またはニッケル、クロムおよびチタンの合金から作られている。一般に多層布はその変形性を鑑みて最も好適であ

る。もう一つ別の実施態様において、上記層は多層布から作られている場合に集電極および電極として同時に働くことができる。この場合、電気触媒粒子を含む前記懸濁液は膜と接触を受ける表面のみに塗布される。

【0037】図6は図1の多数の電池エレメントからなる集成装置で本発明の電池を形成するものであり、これは二極板(1)、集電極(14)、電極(7)、ガスケット・フレーム(8)、イオン交換膜(6)、末端板(18)、圧力板(17)からなるものである。二極板(1)は外部接続(16)が設けられており、これらはいったん接続されると性能低下の場合には電池エレメントの2枚以上の二極板を短絡させることができる。同じ結果が適當な形の複数の凹所を設けられた二極板を用いて得ることができた。この種類の作用は電気直列で接続された多数の電池エレメントからなる電池の安全な操作を可能とするために、実用的な観点において著しく有用である。電流が横断的に横切った短絡二極板において電圧の低下が無視できる場合のみに短絡は十分であることをさらに注意されたい：これはアルミニウムまたはその合金などの高い電導性の材料からなる二極板を用いて得られる。

【0038】

【実施例】以下の実施例はいかなる場合も本発明の目的の限定を構成するものではなく、本発明をさらによく説明するためのものである。便宜のために以下の実施例は燃料電池の場合に限定をした。

【0039】実施例1

4燃料電池は、各々が2枚の圧力板(図6の17)、2枚の末端板(図6の18)および2枚の二極板(1)からなる3種類の電池エレメント、3対の集電極(14)、3対の電極(7)、3枚の膜と3対のガスケット・フレーム(8)から作られており、図6に描いたように組み合わせた。一般的な操作条件は、すべて試験中は一定とし、以下の通りであった：

- 電極と集電極の寸法： $10 \times 10 \text{ cm}^2$
- 膜： Nafion (登録商標) 117、米国デュポン社より供給されるもの
- 膜活性領域： $10 \times 10 \text{ cm}^2$
- 図3に示すように $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の内側寸法と $20 \times 20 \text{ cm}^2$ の外側寸法、2mmの厚み、穴(9)と穴(10)、チャンネル(11)、リブ(12) 0.1 mmの高さ、内部段差(13) 0.5 mm深さが設けられ、 $11 \times 11 \text{ cm}^2$ の外部寸法を有する成形ガスケット・フレーム。構成材料：米国デュポン社より商品化されているHytrel (登録商標)；
- 穴(2)と穴(4)およびここに記載の他の特徴を付与された $20 \times 20 \text{ cm}^2$ の外部寸法を有する二極板と末端板。

【0040】- 外部飽和器内で 70°C で前加熱され前湿潤化された2気圧の純粋水素からなるアノード(負)

区画室への供給、その流れの速度は反応の化学量論に対して二倍の化学量論に対して二倍である：

- 外部飽和器内で 50°C で前加熱され前湿潤化された2, 1気圧の純化空気からなるカソード(陽)区画室への供給、反応の化学量論に対して3倍の流れ速度；

- 操作温度： 80°C
- 全電流： $5000 \text{ アンペア}/\text{m}^2$ に等しい電極の活性領域上の電流密度に対応する50アンペア
- 各テストの全操作時間はこれ以降に記載するが、どの場合でも各仕事日の開始と終わりでの始動と停止により $300 \sim 400$ 時間の間である。

【0041】各燃料電池は以下の組合せの代用品を備えるものであった：

A. アルミニウム合金中の二極板と末端板、UNI 5076タイプ(イタリア・スタンダード)は5mmの厚みを有する鋳型流延により得られたもので、図1または図2に描かれているように3mmの内部直径とチャンネル(3)を用いる18クロム-10ニッケル・タイプのステンレス鋼からなる冷却用内部導管(5)が備えられている。

【0042】B. A. と同じ二極板と末端板で、わずかな違いはアルミニウム合金のかわりの構成材料のチタンである。

【0043】C. 内部冷却管(5)とチャンネル(3)のない3mmの厚みを有する市販のシートを切断することにより得られるアルミニウム合金のAnticoroda 1100 TA16タイプ(イタリア・スタンダード)から作られる二極板と末端板。この場合、板の外部寸法は $30 \times 30 \text{ cm}^2$ まで増加させて強制空気による冷却を可能とする

D. Cと同じ二極板であるが、電気めっきにより得られるクロム・フィルムで被覆した集電極への接触表面を有するもの；

E. Cと同じ二極板であるが、ポリアニリン族に属する高分子導電フィルムのフィルムで被覆した集電極への接触表面を有するもの。

【0044】F. 軟性電導性炭素布から作られる電極で、その一面を活性炭上に支持された電気触媒白金粒子と高分子バインダーを含むフィルムで被覆し、他面を、米国E-T-EK社によりELATの商標名で供給されているポリテトラヒドロエチレンに基づく疎水性の多孔性導電性フィルムを0.5mm厚で $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の白金量を含有させて被覆したもの；

G. Fと同じ電極で、米国ソリューション・テクノロジーによりNafion Solution 5%の商標名で商品化されているスルホン基を含む過フッ素化ポリマーの溶液をブラシまたはスプレーを用いて塗布した、触媒を含有する面上に膜のポリマーと類似のポリマーをさらに塗布したもの。

【0045】H. Gと同じ電極であり、ここで軟性炭

素布を日本の東レによりTGH P 030の商標名で供給される導電性炭素剛性グラファイト紙の代わりに用いている；

I. Gと同じ電極であり、ここで軟性炭素布をタイプ18クロニウム-10ニッケル-2モリブデンのステンレス鋼中の多層布の代わりに用いている；

L. 約0.2mmの細孔平均直径と2mmの厚さを有し、50クロム-50ニッケルの合金から作られる図5に示す網状材料中の集電極。このタイプの材料は現在異なる会社より供給されており、通常は金属フォームと呼ばれている；

M. 約1mmの細孔の平均直径を有するLと同じ集電極；

N. 約3mmの細孔の平均直径を有するLと同じ集電極；

O. 0.5×0.5mmの開口を有する0.3mmの形成メッシュの直径を有する18クロム-10ニッケル-ステンレス鋼ワイヤから作られる3枚の重なり合ったメッシュからなる集電極；

P. 0.5mm厚のシートから得られ、そして電気メ*

表1

電極 集電極	F	G	H	I (**)
L (*)	0.65	0.7	0.7	==
L	0.6	0.7	0.6	==
M	0.6	0.7	0.6	==
N	0.55	0.65	0.6	==
O	0.6	0.7	0.65	==
P	0.6	0.7	0.6	==
Q	0.6	0.7	0.65	0.7
R	0.45	0.5	0.45	==
L+P (***)	0.6	0.7	0.6	==
L+R (***)	0.6	0.65	0.6	==

(*) 膜に結合された電極を用いて得られたデータ

(**) 多層布は同時に電極および集電極として働く

(***) タイプRの焼結材料およびアノード(負)区画室に設けられたタイプPの重なり合った伸延メッシュから作られる集電極

表1に報告されたデータは以下のように解釈できる：

- 膜に結合された電極を用いて得られたデータ(L*行)は先行技術との比較を示すものである。膜のポリマーに類似するポリマーの溶液で電極を前処理することにより性能の確実な向上が可能となることが明らかである。

【0051】- 表面領域の単位あたりの多数の接触点は最高の実施性に役立つ。タイプNの三次元網状構造は、3mmの平均寸法を有する細孔により特徴付けられ、実際は不十分な電圧により常に特徴付けられる。

【0052】- 焼結材料(R行)および電極のための基板として用いられる剛性グラファイト紙(H列)を使用して得られた不十分な電圧が示しているように、

* ッキにより形成された0.3ミクロンの白金層で被覆された、それぞれ1mm(電極面上で伸延されたシート)と3mm(二極板面上で伸延されたシート)の主寸法を有するダイアモンド形の開口を有する2枚のチタン伸延シートからなる集電極。

【0046】Q. イタリアCostacurta社から商品化されている圧縮下に2mm厚の18クロム-10ニッケル-2モリブデン・タイプのステンレス鋼中に作られた0.15mmの直径を有する金属ワイヤから得られる多層布中に存在する集電極。

【0047】R. 2mm厚のタイプ18クロム-10ニッケルのステンレス鋼などの焼結金属の層から作られる集電極。

【0048】タイプAの二極板を備えた燃料電池に関して、電池エレメントに帰され、そしてボルトで表される平均電圧を図1に示す。

【0049】板の温度は75°Cで脱イオン化水の強制循環により調節した。

【0050】

集電極および電極の変形性は重要なファクターである。

【0053】- 焼結材料(R行)からなる集電極の場合、不十分な実行性は、操作中に形成されて焼結材料の細孔中の毛細管に保持される水縮合物で区画室(たぶんカソードの陽性区画室)が部分的に満たされることにも少なくとも基づくものである：

- すべての試験に典型的であって最適で安定な電圧値により、本発明の集電極とアルミニウム合金の平面状二極板との間の電気抵抗は、電導保護被膜なしには、著しく減少することが示されている。この結果は、特に加熱下と蒸気の存在下(燃料電池の典型的な操作条件)でアルミニウムおよびその合金が天然の絶縁性酸化物により被覆を受けることが知られていることを考慮すると驚くべきことである。この結論はクロムの保護フィルム(タイプD)と電導性高分子材料(タイプE)により被覆された二極板を用いて得られた電圧にかなり似た電圧より確証されるものである。

【0054】例2

二極板、末端板および集電極をポリテトラフルオロエチレン（テフロン30Nの商標名でデュポン社より市販化されている）の懸濁液に浸し次に150°Cで熱処理して疎水性にした後、タイプGの電極とタイプRの集電極（焼結材料）を用いることを特徴とする実施例1の同じ試験を繰り返した。実施例1の同じ試験条件下で測定した電圧の結果は、0.55~0.65ボルトであった。この向上は操作中に縮合により形成される水を保持する焼結材料の低い傾向に帰することができる。

【0055】例3

タイプGの電極およびタイプLの集電極の存在により特徴付けられる実施例1の同じ電池は、クランプを用いて図1の参照番号16により示された外部接続部を接続することにより、第二電池エレメントの繰り返し短絡に供された。他の電池エレメントの平均電圧は短絡時間の間では変化せず、短絡された電池エレメントはクランプをいったん離すとすぐに通常の電圧に達した。短絡中の短絡された電池エレメントの二極板間の最大電圧の結果は20~30mVの範囲にあった。

例4

タイプGの電極とタイプLの電極を用いて、アルミニウム合金中の流延二極板と末端板（タイプA）をチタンからなる同様なもの（タイプB）の代わりに用いて実施例1の試験を繰り返すことにより、異なる種類の二極板と末端板の電圧に対する影響を調べた。アルミニウム合金中の二極板と末端板を備えた燃料電池に典型的な電圧と実質的に類似する0.68と0.71ボルトの間にある単一エレメントの平均電圧が検出された。同様な結果が、さらにタイプBの二極板をタイプCのアルミニウム合金中の板に置き換えることにより得られた。冷却は各電池エレメント下に置かれた分離導管を通して導入された前冷却空気の強制循環により実施した。

【0056】例5

一連の試験を先行技術との比較データをさらに得るために行なった。電流分散体として働く目的の溝を設け、グラファイトからそれぞれ構成される二極板と末端板そしてタイプUNI 5076のアルミニウム合金からなる3種類の電池エレメントから作られる二つの燃料電池を作った。二極板と末端板はさらに冷却用の内部導管を設けた。

【0057】溝は二極板と末端板の向かい合う側の各対のために90°交差させるために向けられた。

【0058】電極は実施例1のタイプGから作り、膜はタイプNafion 117（登録商標）から作った。グラファイト中に二極板と末端板を備え、かつ膜に結合させた電極を備えた燃料電池を実施例1と同じ条件下で作動させ、表1に報告された多様な条件で測定される電池エレメントに帰される最善の平均電圧（0.7ボルト）に特徴付

けられる結果となった。しかし、膜には結合させられていないタイプGの電極を設けられている同じ燃料電池は0.5~0.55ボルトのきわめて不十分な平均電圧を示し、多数の接触点を有する本発明の集電極のみが膜表面と電極表面との間でこれらが前もって結合されていないときに十分で広がりのある連続性を確保できることを示した。

【0059】上記のように、アルミニウム合金中の溝を付けた二極板と末端板および膜に結合されたタイプGの電極からなる燃料電池は、試験の開始において十分満足できる性能を示した。しかし、電圧は迅速に低い値（0.4ボルト）まで約100時間で減少し、本発明の集電極のみが経時に無視可能な値内で接触抵抗を維持することができることを示している。

【0060】この事実の確証として、アルミニウム合金中の溝を付けた二極板と末端板、膜に結合されていないタイプG（実施例1）の電極およびタイプM（実施例1）の本発明の集電極からなる燃料電池を用いてさらに別の試験を行なった。電圧の結果は十分であり（0.60~0.65ボルト）、経的に安定であった。さらに、この実施態様の結果は、二極板溝と末端板溝が垂直方向に置かれる場合に、カソード（陽性）区画室中に形成された水縮合物を排出するには特に十分であった。

【0061】本発明の電池の多様な改良がその精神と範囲を離れることなく行なってもよく、本発明は添付の特許請求の範囲に記載のようにのみ限定されるものと理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

本発明のよりよい理解のために、同じエレメントは同じ数字で表されている添付の図面を参照されたい。

【図1】本発明による電池の電池エレメントである。

【図2】本発明の電池エレメントの詳細な軸測投像図である。

【図3】本発明の電池エレメントの詳細な軸測投像図である。

【図4】電極と集電極に結合されたガスケット・フレームの断面図である。

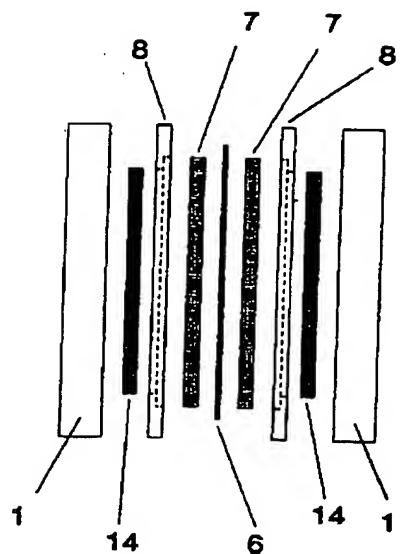
【図5】本発明の集電極の軸測投像図である。

【図6】本発明の電池の実施態様の断面図である。

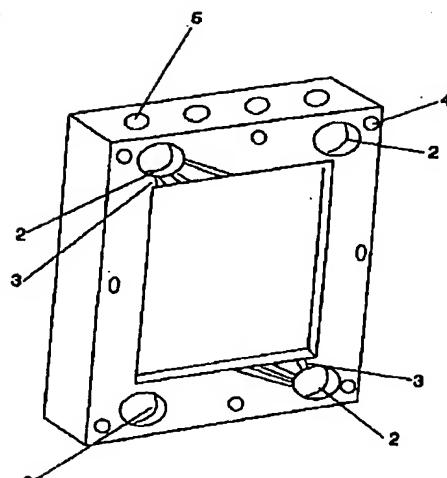
【符号の説明】

- 1、18 末端板
- 3 チャンネル
- 5 内部導管
- 6 イオン交換膜
- 7 電気触媒多孔性電極
- 8 ガスケットフレーム
- 14 電流集電極

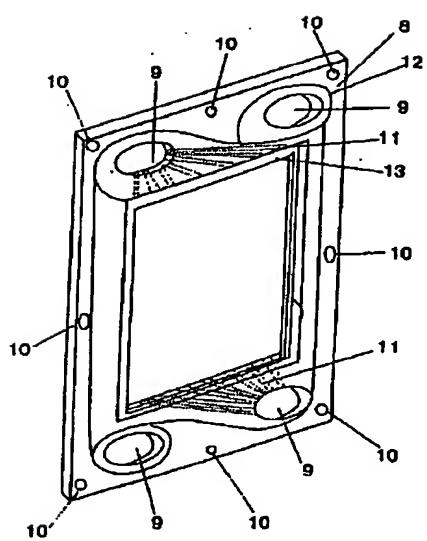
【図1】



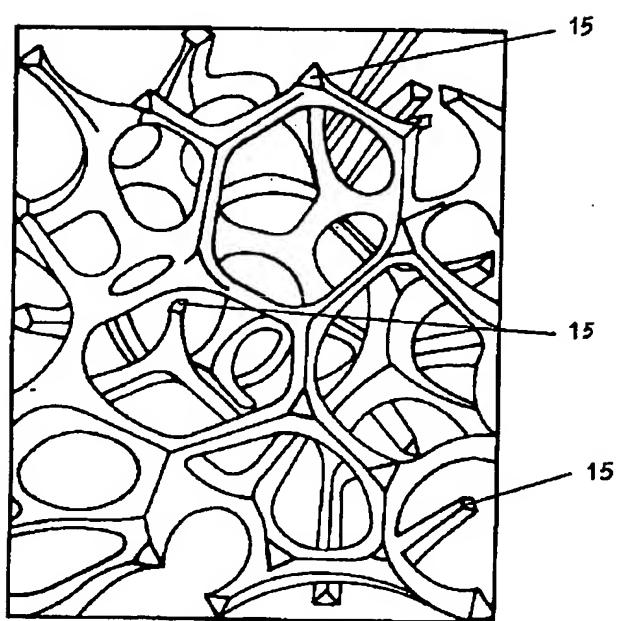
【図2】



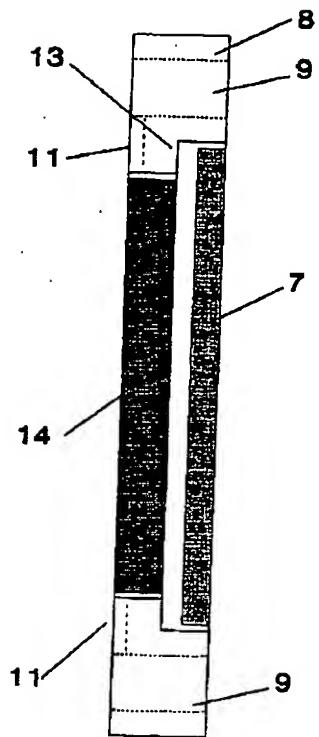
【図3】



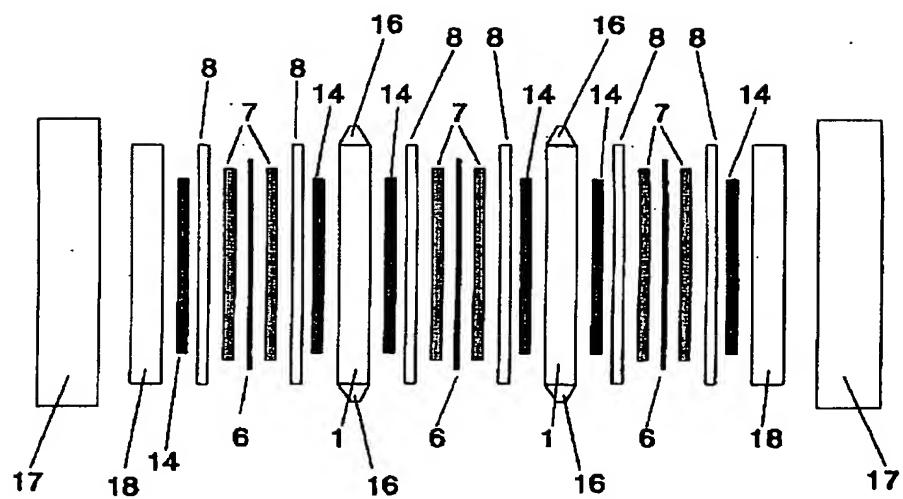
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

H01M 8/00 - 8/24

H01M 4/86 - 4/98